

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-114852

(43)Date of publication of application : 24.04.2001

(51)Int.Cl.

C08G 8/10

C01B 31/02

C01B 31/08

C08G 8/00

(21)Application number : 11-295979

(71)Applicant : GUN EI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 18.10.1999

(72)Inventor : HATORI TOICHIRO
FURUIDO SHIGERU
SEKIGUCHI HIROSHI
OGURA KAZUHIRO

(54) METHOD FOR PRODUCING GLOBULAR PHENOL RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing globular phenol resin excellent in qualities e.g. having no gel time (160° C) nor flowing (125° C), having no thermal cohesion in heating nor fluidity at high temperature and suitable for filler materials and a raw material for carbonaceous materials.

SOLUTION: This method for producing globular phenol resin comprises condensation reaction of phenols with aldehydes at high temperature and pressure in an aqueous medium in the presence of a condensation reaction catalyst and an emulsifying dispersant. The above condensation reaction at high temperature and pressure is performed at $\geq 100^{\circ}$ C in the presence of water.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-114852
(P2001-114852A)

(43)公開日 平成13年4月24日 (2001.4.24)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 G 8/10		C 0 8 G 8/10	4 G 0 4 6
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 B 4 J 0 3 3
31/08		31/08	A
C 0 8 G 8/00		C 0 8 G 8/00	D
			E
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)			

(21)出願番号	特願平11-295979	(71)出願人	000165000 群栄化学工業株式会社 群馬県高崎市宿大類町700番地
(22)出願日	平成11年10月18日 (1999.10.18)	(72)発明者	羽鳥 東一郎 群馬県高崎市宿大類町700番地 群栄化学工業株式会社内
		(72)発明者	古井戸 繁 群馬県高崎市宿大類町700番地 群栄化学工業株式会社内
		(74)代理人	100064908 弁理士 志賀 正武 (外7名)
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 球状フェノール樹脂の製造方法

(57)【要約】

【課題】 ゲル化時間 (150℃)、流れ (125℃) が無く、また加熱時熱融着が無く、熱時流動性を持たないなど品質に優れ、炭素材、フィラー材に適した球状フェノール樹脂の製造方法を提供すること。

【解決手段】 水性媒体中で、縮合反応触媒と乳化分散剤の存在下にフェノール類とアルデヒド類とを高温高压下に縮合反応させる球状フェノール樹脂の製造方法である。前記の高温高压下の縮合反応を、水の存在下に100℃を越える温度で行う。

(2) 001-114852 (P2001-chL州穀)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性媒体中で、縮合反応触媒と乳化分散剤の存在下にフェノール類とアルデヒド類とを高温高压下に縮合反応させることを特徴とする球状フェノール樹脂の製造方法。

【請求項2】 前記フェノール類とアルデヒド類との縮合反応は、フェノール類1モルに対しアルデヒド類が0.6～3.0モルの範囲の割合であることを特徴とする請求項1記載の球状フェノール樹脂の製造方法。

【請求項3】 前記縮合反応触媒は、アミノ水素を少なくとも2個以上含有するアルキルアミン化合物であって、該アルキルアミン化合物はフェノール類に対し3.0～20.0重量%の範囲の割合であることを特徴とする請求項1又は2記載の球状フェノール樹脂の製造方法。

【請求項4】 前記アルキルアミン化合物は、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、N-(2-アミノエチル)プロパノールアミンよりなる群から選ばれた1種又は2種以上の混合物であることを特徴とする請求項3に記載の球状フェノール樹脂の製造方法。

【請求項5】 前記乳化分散剤は、グルコシド結合を有する高分子界面活性剤であって、該高分子界面活性剤はフェノール類に対し0.1～10.0重量%の範囲であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の球状フェノール樹脂の製造方法。

【請求項6】 前記乳化分散剤は、グルコース単位1モル当たり酸化エチレン1.0～3.5モルを付加したヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドエーテル、アルギン酸の金属塩、ムコ多糖類骨格の天然ゴム金属塩よりなる群から選ばれた1種又は2種以上の混合物であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の球状フェノール樹脂の製造方法。

【請求項7】 高温高压下の縮合反応を、水の存在下に100℃を越える温度で行うことを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載の球状フェノール樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は球状炭素材、フィラー材等として用いるに適した球状フェノール樹脂の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】取り扱いやすく保存安定性の良い球状フェノール樹脂の製造方法が今までに多数提示されている。代表的な製造方法としては水性媒体中でフェノール

類とアルデヒド類とを親水性保護コロイド剤の存在下反応させる方法はヘキサミン触媒の存在下フェノール類とアルデヒド類とを反応させて得られた縮合物にポリビニルアルコールを添加して更に長時間反応し球状樹脂を得る二段階反応の方法（特公昭53-42077号公報）、あるいは水性媒体中フェノール類とアルデヒド類とをヘキサミン触媒を使用しアラビアゴムの如き保護コロイド剤の存在下反応させて球状フェノール樹脂を得る方法（特開昭52-141893号公報）、あるいは塩酸等酸性触媒中フェノールに対して大過剰のホルマリンを使用して激しく攪拌することにより微粒状のフェノール樹脂を得る方法（特開昭57-177011号公報）などが開示されている。また、特開平11-60664号公報には、アルキルアミン化合物触媒を用い、フェノール類とアルデヒド類とを縮合する球状フェノール樹脂の製造方法が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】保護コロイド剤を用いる懸濁重合の一例である特公昭53-42077号公報の方法は前述のように二段階反応であり長時間を要する欠点がある。特開昭52-141893号公報の親水性高分子保護コロイド剤存在下ヘキサミン触媒による反応では親水性高分子保護コロイド剤が樹脂中に残り、これを用いた成型物の強度低下、透明性不良や保存時のブロッキング、経時変化等が起こりやすくなるという欠点がある。さらに、特開昭57-177011号公報の方法では粒子径のコントロールが難しく、また一部葡萄房状に凝集しこれの硬化物は耐衝撃性が劣るという欠点がある。また、特開平11-60664号公報の方法でも炭素化工程中、球どうしの熱融着が起こり、途中熱養生をし、炭素化する必要がある。

【0004】また特開昭52-141893号公報の方法ではJIS K 6910に定めるゲル化時間（150℃）および流れ（125℃）測定において有意の数値が得られること、すなわち加熱により外力を加えないでも流動することを特徴としており、とくにその製造方法において反応温度は80～85℃が最適であり90℃より高い温度では反応の規模が大きくなった場合制御が困難になることを指摘している。これは触媒として使用するアミンの触媒効果が弱いために反応系は最初は透明で85℃に達すると突然不透明になるとあり、この過程での発熱が大きいことが原因である。またこの方法ではアンモニアやヘキサミン以外のアミンは得られる樹脂に取り込まれるためか可塑剤として働きブロッキングの原因となると記載されておりむしろアンモニアやヘキサミンに少量追加して反応を行わせ樹脂の流動性向上の手段として使用できるとしている。このようにして得られる加熱により流動性をもつ球状樹脂は粒状活性炭、カーボン電極あるいは球状樹脂のみの単独成形板等の用途には、加熱時樹脂粒が融着してしまうため不适当であり、球状

(3) 001-114852 (P2001-ch=撞殺)

である特徴を活かすことが出来ない。

【0005】本発明の目的は、分子中に殆どメチロール基を含まず硬化剤の併用なしに熱だけで硬化し球状を保持したまま炭化する特性を持ち、かつ、経時変化の無い耐ブロッキング性に優れた保存安定性の良い球状フェノール樹脂を得る製造方法を提供することにある。更に本発明の他の目的は界面活性剤の種類および使用量、アミンの種類および使用量、フェノール類に対するアルデヒド類のモル比、攪拌速度など反応条件を選定することにより粒子径数 μm から2~3mmまでの球状フェノール樹脂を得ることができ、用途に応じて使い勝手が良く、しかも表面硬度が大きく、また炭素化する場合球どうしの熱融着がなく炭化工程が非常に簡略化できる、等の特徴を有する球状フェノール樹脂の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、水性媒体中で、縮合反応触媒と乳化分散剤の存在下にフェノール類とアルデヒド類とを高温高压下に縮合反応させる球状フェノール樹脂の製造方法にある。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法によれば、効率よく且つ品質に優れた球状フェノール樹脂（以下、樹脂或いは球状樹脂ということがある）が得られる。また、得られる球状樹脂は架橋したフェノール樹脂から構成されている。更に、得られた樹脂は、例えばJIS K 6910に定めるゲル化時間（150℃）および流れ（125℃）において有意の測定値を得ない。

【0008】高温高压下に縮合反応させるとは、水の存在下に100℃を越える温度で、フェノール類とアルデヒド類とを縮合反応させることをいう。このような条件下では縮合反応が効率よく進行するので、フェノール類、ホルマリン等の未反応物が球状樹脂中に残存し難く、また高密度、高分子量の樹脂が得られる。好ましい縮合反応温度は、105℃以上200℃以下、特に110℃以上170℃以下である。また、縮合反応は大気圧を越える圧力で、好ましくは約1.3~15kg/cm²の圧力で行う。従って、本発明における縮合反応は密閉できる耐圧性の反応容器（オートクレーブ）中で行う。

【0009】反応は系中に30%以上の水を含む水性媒体中で行われる。すなわち、フェノール類、アルデヒド類、乳化分散剤、縮合反応触媒および水を少なくとも反応容器内に仕込み、攪拌しながら昇温し高温高压下で所定時間反応させる。

【0010】反応系は最初から不透明である。フェノール類とアルデヒド類とを所定時間縮合させることで球状フェノール樹脂を得た後、高分子界面活性剤洗浄用水を加え、系を50℃以下にする。その後例えばヌッチェ等を用いて樹脂を取り出す。得られた樹脂を洗浄水がアン

スロン試薬により呈色しなくなるまで数回水により洗浄する。乾燥は暫時風乾後、熱風乾燥する。工業的には、濾過装置としてはヌッチェフィルターが、乾燥装置としてはプレートドライヤーの使用が効率よい。

【0011】フェノール類としては、例えばフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、ビスフェノールA、スチレン化フェノール、炭素数2~9のアルキル基で置換されたアルキルフェノール、*p*-フェニルフェノール、キシレノール、レゾルシノール、カテコール、ピロガロール等公知のフェノール誘導体の1種又は2種以上の混合物が挙げられる。

【0012】アルデヒド類としてはホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、フルフラール等の1種又は2種以上の混合物が挙げられるが、特にホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒドが好ましい。アルデヒド類の使用量は、フェノール類1モルに対して、0.6~3.0モル、好ましくは1.1~1.8モルの範囲の割合である。

【0013】フェノール類とアルデヒド類とを縮合反応させるための縮合反応触媒として、アミノ水素を少なくとも2個以上含有するアルキルアミン化合物触媒が好ましく、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、N-(2-アミノエチル)プロパノールアミンの1種又は2種以上の混合物が挙げられる。これらのアルキルアミン化合物触媒の使用量は、フェノール類100重量部に対して、3.0~20.0重量部（即ち、3.0~20.0重量%）、好ましくは6.0~15.0重量%である。

【0014】乳化分散剤は、フェノール類、アルデヒド類、フェノール樹脂等を水中に分散させてフェノール樹脂を球状の粒子として得るためのものである。乳化分散剤として、グルコシド結合を有する高分子界面活性剤が好ましく、該高分子界面活性剤として、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース-2-ハイドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドエーテル、アルギン酸の金属塩、ムコ多糖類骨格の天然ゴム金属塩の1種又は2種以上の混合物が挙げられる。前記の高分子界面活性剤として、グルコース単位1モル当たり酸化エチレンが1.0~3.5モルの割合で付加したものが好ましい。乳化分散剤の使用量は、フェノール類100重量部に対して0.1~10.0重量部（即ち、0.1~10.0重量%）、好ましくは0.5~7.0重量%の割合である。

【0015】本発明の方法によれば、高分子界面活性剤等の乳化分散剤がフェノール樹脂中に取り込まれることが無く、得られた球状フェノール樹脂が保存時ブロッキングすることもない。乳化分散剤として前記の高分子界

(4) 001-114852 P 2001-6752

面活性剤と、前記の含窒素化合物触媒であるアルキルアミン化合物触媒とを組み合わせ用いればフェノール類とアルデヒド類との水性媒体中高温高压下反応により目的とする球状フェノール樹脂を得ることが容易である。

【0016】

【実施例】本発明を実施例により更に詳しく述べる。なお、以下の例中の％は特に断りのない限り重量％(wt％)を意味する。

実施例1

温度計、攪拌機を装着した5リットルオートクレーブに、フェノール1100g(11.7モル)、50%ホルマリン793.1g(ホルムアルデヒド13.2モル)、トリエチレンテトラミン99g、予めヒドロキシエチルセルロース11gを溶解した水溶液550g、水660gを仕込み、密封130℃、500rpmで1.0時間反応させた。この時系の圧力は2.5~3.3kg/cm²になった。次いで50℃以下に冷却し、水1150gを添加し攪拌した後静置し、上澄液をデカンテーションした。更に水2500gを導入し80℃に昇温して10分間攪拌する操作で界面活性剤を除去した。更に水2500gによる水洗を溶液がアンスロン試薬により呈色しなくなるまで2回繰り返した。球状樹脂は風乾後熱風循環式オーブン中100℃で1時間乾燥し平均粒径77μmの球状樹脂を得た。平均粒径はマイクロトラック(日機装製9320X-100)で測定した。

【0017】実施例2

温度計、攪拌機を装着した5リットルオートクレーブに、フェノール1100g、50%ホルマリン1262.5g、ペンタエチレンヘキサミン88g、予めアルギン酸ソーダ8gを溶解した水溶液400g、水810g、を仕込み、密封し、150℃、300rpmにて1.5時間反応させた。この時の系の圧力は4.7~5.3kg/cm²になった。50℃以下に冷却し、実施例1と同様の操作にて平均粒径215μmの球状樹脂を得た。

【0018】実施例3

温度計、攪拌機を装着した5リットルオートクレーブにフェノール1100g、50%ホルマリン1262.5g、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン110g、予めヒドロキシエチルセルロース-2-ハイドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドエーテル11gを溶解した水溶液550g、水660gを仕込み、密封し130℃、700rpmにて1.0時間反応させた。この時の系の圧力は2.5~3.3kg/cm²になった。50℃以下に冷却し、実施例1と同様の操作にて平均粒径17μmの球状樹脂を得た。

【0019】比較例1

特開昭53-42077号公報に記載された方法に従って球状フェノール樹脂を合成した。すなわち、コンデンサー、温度計、攪拌機を装置した3リットルフラスコに

フェノール500g、50%ホルマリン318gを仕込み、280rpmで攪拌しながらヘキサメチレンテトラミン50gを添加、90℃に昇温し100分間反応させた。次いで5%ポリビニルアルコール100g(重合度1800、ケン化度88%)を添加し温度を80℃に冷却し240分間反応した。冷却静置後、上澄み液を除去し下層の球状化した樹脂をとりだし、風乾後熱風循環式オーブン中100℃で1時間乾燥し、粒子径約1mmの球状樹脂を得た。

【0020】比較例2

特開昭52-141893号公報に記載された方法に従って球状フェノール樹脂を合成した。すなわち、コンデンサー、温度計、攪拌機を装置した3リットルフラスコにフェノール700g、50%ホルマリン504g、水1020g、ヘキサメチレンテトラミン63g、アラビアゴム7gを仕込み、280rpmで攪拌しながら45分間で85℃に昇温した。同温度で1時間反応した。反応物は実施例1と同様の操作にて水洗、風乾後熱風循環式オーブン中60℃で2時間乾燥して平均粒子径252μmの球状樹脂を得た。

【0021】比較例3

特開平11-60664号公報に記載された方法に準じて球状フェノール樹脂を合成した。すなわち、実施例1における5リットルオートクレーブの代わりに、コンデンサー、温度計、攪拌機を装置した5リットルフラスコを用い、また実施例1における密封130℃にて1.0時間の反応の代わりに、大気圧(1気圧)にて水の還流下(100℃)にて3.0時間反応させた以外は実施例1と同様にして平均粒径132μmの球状樹脂を得た。本例のデカンテーション液中の未反応ホルムアルデヒドの濃度を測定したところ1.2%であった。尚、実施例1のデカンテーション液中の未反応ホルムアルデヒドの濃度は0.5%であった。

【0022】実施例1、2、3、比較例1、2、3で得られ球状樹脂について、次の評価を行った。その結果を、縮合反応温度と共に表1に示す。

・ゲル化時間：熱板法(150℃)JIS K 6910 4.8

・流れ：硝子板(125℃)JIS K 6910 4.7

・凝集物：ヌッチェ上肉眼判定

・アスロン反応：

試料調整：40ミリリットルの水に樹脂10gを採り還流下1時間抽出し試料を調整した。

操作：マイクロ試験管に0.1%アンスロン濃硫酸溶液(約0.5ミリリットル)をとり、その上に検体液(約1mg)をスポイトで静かに加え両液を混合、緑青色を呈すれば陽性である。

【0023】

(5) 001-114852 (P2001-52)

・ブロッキング試験

- 器具：(1) 平板：150mm×150mm×5mm
 (2) 円筒容器71mmφ×120mm
 (3) 分銅：70mmφ×160mm全重量5kg
 (4) 金網：10メッシュ
 (5) 恒温恒湿器：25℃、65%に設定

操作：平板上に円筒容器を載せ、分銅とともに恒温恒湿器に入れておく。試料500gを円筒容器にいれ分銅を載せ恒温恒湿器に戻す。1時間後静かに円筒容器の試料を紙の上に取り出し、10メッシュ金網を通してふるい分けブロッキングした部分の重量をはかり元の重量に対する比率(%)を算出した。

【0024】・煮沸メタノール溶解量：フェノール樹脂反応性の目安となるメチロール基をメタノール溶解量として次のようにして測定した。即ち、得られた球状樹脂の約10gとメタノール100gとを、200ml空冷管付き三角フラスコの中に入れ、メタノールの還流下に2時間攪拌してメタノール溶解物を抽出した後、冷却し、固形物(球状樹脂)を分別し、この固形物を70

℃、1時間、オープン中で乾燥し、デシケータ中で室温に戻して固形物の重量を秤量した。そして、メタノール溶解量を式、 $(d_0 - d_1) / d_0 \times 100 (\%)$ により求めた。但し、 d_0 はメタノール抽出前の重量、 d_1 はメタノール抽出後の固形物の重量である。

【0025】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
縮合反応温度(℃)	130	150	130	90	85	約100℃
ゲル化時間(秒)	ゲル化せず	ゲル化せず	ゲル化せず	短くて測定不可	78	ゲル化せず
流れ(mm)	0	0	0	0	1.68	0
凝集物	なし	なし	なし	あり	少しあり	なし
アンスロン反応	陰性	陰性	陰性	陰性	陽性	陰性
ブロッキング(%)	0	0	0	5	10	0
煮沸メタノール溶解量(%)	1.6	1.4	1.8	37.8	33.2	7.6

【0026】表1からわかるように、実施例1乃至3により得られた樹脂は、ゲル化時間(150℃)、流れ(125℃)が無く、熱時流動性を持たないもので、耐ブロッキング性に優れたものであった。

【0027】実施例4

実施例1において、高分子界面活性剤をヒドロキシエチルセルロースー2-ハイドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドエーテルに変えた以外は実施例1と同様にして平均粒径48μmの球状樹脂を得た。

【0028】実施例5

実施例1において、高分子界面活性剤をアルギン酸ソーダに変えた以外は実施例1と同様にして平均粒径185μmの球状樹脂を得た。

【0029】実施例6

実施例3においてN-(2-アミノエチル)エタノールアミン110gをテトラエチレンペンダミン99gに変えた以外は実施例3と同様にして平均粒径18μmの球状樹脂を得た。

【0030】実施例7

実施例6においてヒドロキシエチルセルロースー2-ハイドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド

エーテルを55gとした以外は実施例6と同様にして平均粒径12μmの球状樹脂を得た。

【0031】実施例8

実施例6においてヒドロキシエチルセルロースー2-ハイドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドエーテルを77gとした以外は実施例6と同様にして平均粒径8μmの球状樹脂を得た。

【0032】実施例9

実施例6においてヒドロキシエチルセルロースー2-ハイドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドエーテルを110gとした以外は実施例6と同様にして平均粒径3μmの球状樹脂を得た。

【0033】実施例10

実施例6において50%ホルマリンを1492gとした以外は実施例6と同様にして平均粒径65μmの球状樹脂を得た。

【0034】実施例11

実施例10においてヒドロキシエチルセルロースー2-ハイドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドエーテルを55gとした以外は実施例10と同様にして平均粒径2μmの球状樹脂を得た。

(6) 001-114852 (P2001-%52)

【0035】実施例12

実施例10においてヒドロキシエチルセルロースー2ーハイドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドエーテルを77gとした以外は実施例10と同様にして平均粒径4 μ mの球状樹脂を得た。

【0036】実施例13

実施例10においてヒドロキシエチルセルロースー2ーハイドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドエーテルを110gとした以外は実施例10と同様にして平均粒径2 μ mの球状樹脂を得た。

【0037】実施例14

実施例6において50%ホルマリンを2061.8gとした以外は実施例6と同様にして平均粒径45 μ mの球状樹脂を得た。

【0038】実施例15

実施例14においてヒドロキシエチルセルロースー2ーハイドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドエーテルを55gとした以外は実施例14と同様にして平均粒径5 μ mの球状樹脂を得た。

【0039】実施例16

実施例14においてヒドロキシエチルセルロースー2ーハイドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドエーテルを77gとした以外は実施例14と同様にして平均粒径14 μ mの球状樹脂を得た。

【0040】実施例17

実施例14においてヒドロキシエチルセルロースー2ーハイドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドエーテルを110gとした以外は実施例14と同様に

して平均粒径2 μ mの球状樹脂を得た。

【0041】炭素化試験

実施例1と比較例3により得られた球状樹脂のそれぞれを用いて、次のようにして炭素化試験をした。即ち、実施例1で得られた球状樹脂を電気炉にて500℃、3時間処理することで炭素化し、ロータリーキルンで900℃、30分間賦活することで粒状活性炭が得られた。この粒状活性炭は空気洗浄、溶剤回収するために用いることができた。一方、比較例3で得られた球状樹脂を約130℃、1時間養生することなく、実施例1の球状樹脂と同様に炭素化したところ、得られた炭化物は一部球どうしが融着しもみほぐす事になり真球が破損した球状炭となった。即ち、比較例3で得られた球状樹脂を炭素化するには約130℃の養生を必要とした。

【0042】

【発明の効果】本発明の製造方法により得られた球状フェノール樹脂は、ゲル化時間(150℃)、流れ(125℃)が無く、加熱時熱融着がないことから炭素材として有用である。例えば、本発明の製造方法に係る球状フェノール樹脂を炭化、賦活することで粒状活性炭が製造でき、球状フェノール樹脂を炭化したものを用いればカーボン電極が製造でき、球状フェノール樹脂を原料とすれば球状フェノール樹脂を含む砥石が製造でき、また球状フェノール樹脂はプラスチック等の成形材に添加されるフィラーとして使用でき、球状フェノール樹脂を添加された成形材を成形加工すればハードディスク、C/Cコンポジット等の成形品を製造できる。

フロントページの続き

(72)発明者 関口 博志
群馬県高崎市宿大類町700番地 群栄化学
工業株式会社内

(72)発明者 小倉 一宏
群馬県高崎市宿大類町700番地 群栄化学
工業株式会社内

Fターム(参考) 4G046 CA04 CB01 CC03 HA03 HB01
HC23
4J033 CA02 CA03 CA04 CA05 CA09
CA11 CA12 CA13 CA18 CA19
CA28 CB01 CB23 CB25 CB27
CC07 CC11 HB01